



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00121617.1

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1217036C

[22] 申请日 2000.7.21 [21] 申请号 00121617.1

[71] 专利权人 飞思卡尔半导体公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 Z·于 J·A·哈尔马克

J·K·阿伯瓦 C·D·奥加德

R·德罗帕德

审查员 刘晓静

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 段承恩

权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称 在硅衬底上制备结晶碱土金属氧化物的方法

[57] 摘要

一种在 Si 衬底上制备结晶碱土金属氧化物的方法，其中提供在表面上具有非晶二氧化硅的 Si 衬底。将衬底加热到 700 - 800℃ 的温度，并在分子束外延室中，在约 10^{-9} 到 10^{-10} 托的压力下暴露于碱土金属束。在分子外延期间，用 RHEED 技术监测表面，以确定从非晶二氧化硅到结晶碱土金属氧化物的转变。形成了碱土金属氧化物后，形成附加材料层，例如用于非易失性和高密度存储器件应用的硅上的附加厚度的碱土金属氧化物，单晶铁电或高介电常数氧化物。

1. 一种在 Si 衬底上制备结晶碱土金属氧化物的方法, 包括以下步骤:
提供在衬底表面上具有二氧化硅的 Si 衬底, 所述二氧化硅具有升华温度;

将所述衬底加热到低于所述二氧化硅的升华温度;

加热后, 将所述二氧化硅暴露于碱土金属束, 使所述二氧化硅层转化成碱土金属氧化物层。

2. 根据权利要求 1 的在 Si 衬底上制备结晶碱土金属氧化物的方法, 其中碱土金属包括钡、锶、钙、镁和它们的各组合中的一种。

3. 根据权利要求 2 的在 Si 衬底上制备结晶碱土金属氧化物的方法, 其中碱土金属包括钡。

4. 根据权利要求 2 的在 Si 衬底上制备结晶碱土金属氧化物的方法, 其中碱土金属包括钡和锶。

5. 根据权利要求 1 的在 Si 衬底上制备结晶碱土金属氧化物的方法, 其中提供在衬底表面上具有二氧化硅的 Si 衬底的步骤包括以下步骤之一: 提供其表面上具有自然氧化物的 Si 衬底, 或提供 Si 衬底, 并在其表面上形成氧化物。

6. 根据权利要求 1 的在 Si 衬底上制备结晶碱土金属氧化物的方法, 其中将所述衬底加热到低于二氧化硅的所述升华温度的步骤包括将所述衬底加热到 700 - 800℃ 的温度。

7. 根据权利要求 1 的在 Si 衬底上制备结晶碱土金属氧化物的方法, 其中将所述二氧化硅暴露于碱土金属束的步骤在分子束外延室中进行。

8. 根据权利要求 7 的在 Si 衬底上制备结晶碱土金属氧化物的方法, 其中在分子束外延室中将所述二氧化硅暴露于碱土金属束的步骤包括将该室内的压力降低到约 10^{-9} 至 10^{-10} 托。

9. 根据权利要求 1 的在 Si 衬底上制备结晶碱土金属氧化物的方法, 包括在暴露步骤期间用 RHEED 技术监测所述二氧化硅, 以确定二氧化硅到结晶碱土金属氧化物的转变步骤。

10. 根据权利要求1的在Si衬底上制备结晶碱土金属氧化物的方法，还包括在所述暴露步骤后在衬底上形成附加材料层的附加步骤。

11. 根据权利要求1的在Si衬底上制备结晶碱土金属氧化物的方法，其中所述Si衬底包括非晶二氧化硅；将所述衬底加热到700-800℃的温度；将所述非晶二氧化硅在约 10^{-9} 到 10^{-10} 托的压力下暴露；及在暴露步骤期间用RHEED技术监测该非晶二氧化硅，以确定从非晶二氧化硅到结晶碱土金属氧化物的转变。

12. 根据权利要求11的在Si衬底上制备结晶碱土金属氧化物的方法，其中碱土金属包括钡、锶、钙、镁和它们的各组合中的一种。

13. 根据权利要求12的在Si衬底上制备结晶碱土金属氧化物的方法，其中碱土金属包括钡。

14. 根据权利要求12的在Si衬底上制备结晶碱土金属氧化物的方法，其中碱土金属包括钡和锶。

15. 根据权利要求11的在Si衬底上制备结晶碱土金属氧化物的方法，其中提供在衬底表面上具有二氧化硅的Si衬底的步骤包括以下步骤之一：提供其表面上具有自然氧化物的Si衬底，或提供Si衬底，并在其表面上形成氧化物。

16. 根据权利要求11的在Si衬底上制备结晶碱土金属氧化物的方法，还包括将非晶二氧化硅转变成结晶碱土金属氧化物后，形成附加材料层的附加步骤。

17. 根据权利要求11的在Si衬底上制备结晶碱土金属氧化物的方法，其中将所述非晶二氧化硅暴露于钡、锶和钡-锶之一的束；用RHEED技术监测非晶二氧化硅，以确定从非晶二氧化硅到结晶氧化钡、氧化锶和氧化钡-锶之一的转变；及在将非晶二氧化硅转变为结晶氧化钡、氧化锶和氧化钡-锶之一后，形成附加材料层。

18. 根据权利要求17的在Si衬底上制备结晶碱土金属氧化物的方法，其中提供在衬底表面上具有二氧化硅的Si衬底的步骤包括以下步骤之一：提供其表面上具有自然氧化物的Si衬底，或提供Si衬底，并在其表面上形成氧化物。

在硅衬底上制备结晶碱土金属氧化物的方法

本发明涉及一种为进一步的制造工艺在硅衬底上制备结晶碱土金属氧化物的方法。

对于许多器件应用来说，就随后在硅上外延生长单晶薄膜而言，例如用于非易失且高密度存储器件的各种铁电或高介电常数氧化物，最希望有序且稳定的硅(Si)表面。尤其是对于随后生长单晶氧化物例如钙钛矿来说，重要的是在Si表面上建立有序的过渡层。已有一些报道：关于例如BaO和BaTiO₃等这类氧化物成功在Si(100)上生长的基础是通过在高于850℃的温度下，利用反应外延在Si(100)上淀积四分之一单层Ba的BaSi₂(立方)模板。例如参见：R. Mckee等人在Appl. Phys. Lett. 59(7)第782-784页的文章(1991年8月12日)；R. Mckee等人在Appl. Phys. Lett. 63(20)第2818-2820页的文章(1993年11月15日)；R. Mckee等人在Mat. Res. Soc. Symp. Proc.第21卷，第131-135页(1991)的文章；于1993年7月6日授权、题为“在硅衬底上外延淀积氧化物的方法及用该方法制备的结构”的美国专利5225031；1996年1月9日授权、题为“在衬底上淀积外延碱土金属氧化物的方法及利用该方法制备的结构”的美国专利5482003。分子束外延表面制备和模板(例如BaSi₂)形成的高温要求实际上使上述方法变为高温方法。主要问题在于这种高温方法需要很高的热预算，会促进在结构中的扩散，常常是所不希望的或不可接受的。

因此，特别希望有一种能适于低温方法的分子束外延，该方法能简单地进行，并能提供随后薄膜外延用的有序晶片表面。

本发明的目的是提供一种在Si衬底上制备结晶碱土金属氧化物的新的改进的方法。

本发明再一目的是提供一种利用适于低温的分子束外延，在Si衬底上制备结晶碱土金属氧化物的新的改进的方法。

本发明再一目的提供一种利用工艺期间几乎不要求监测的简化方法，在 Si 衬底上制备结晶碱土金属氧化物的新的改进的方法。

本发明还有一目的是提供一种在 Si 衬底上制备结晶碱土金属氧化物的新的改进的方法，以提供有序晶片表面。

本发明又一目的是提供一种在 Si 衬底上制备结晶碱土金属氧化物的新的改进的方法，该方法不会使随后的工艺步骤复杂化。

利用在 Si 衬底上制备结晶碱土金属氧化物的方法，至少可以部分解决上述及其它问题，实现上述及其它目的，其中提供在衬底的表面上具有二氧化硅层的 Si 衬底。将衬底的温度加热到低于二氧化硅升化的温度，并将衬底表面暴露于碱土金属束，将非晶二氧化硅转换为结晶碱土金属氧化物。然后，根据应用，可方便地在碱土金属氧化物上，形成附加厚度的碱土金属氧化物、用于非易失和高密度存储器件应用的单晶铁电或高介电常数氧化物。

参见附图

图 1 是其表面上具有二氧化硅层的 Si 衬底的剖面图；

图 2 是具有转换为碱土金属氧化物的二氧化硅层的图 1 所示 Si 衬底的剖面图；及

图 3 是具有形成于碱土金属氧化物表面上的附加材料的图 2 所示 Si 衬底的剖面图。

现参见各附图，各附图中类似的特征用类似数字表示，图 1 示出了带有形成于其表面上的二氧化硅 11 的硅 (Si) 衬底 10。一旦硅衬底 10 暴露于空气 (氧)，自然会存在氧化硅 (一般为 SiO_2)，或按所属领域的已知的控制的方式有目的的生长氧化物。在硅技术中，通常可以得到很好的 SiO_2/Si 界面。然而，二氧化硅层 11 是非晶，而不是单晶，为了在衬底上生长附加的单晶材料，希望提供单晶氧化物，不包括氧化物/硅界面处的非晶硅层 11。

外延过渡层对于随后在 Si 衬底 10 上生长单晶氧化物来说是很重要的。已证明，例如钡、锶、钙等碱土金属在硅衬底上是稳定的。例如 BaSi_2/BaO 过渡层已利用以上介绍的文章和专利申请中介绍的分子束外延

(MBE) 生长于硅衬底上。这些过渡层利用反应外延和 MBE 生长于洁净的 Si 衬底表面上。然而，亚单层 BaSi_2 的生长需要精确地控制厚度，随后的 BaO 的生长也取决于钡流和氧压力。精确的厚度和压力控制造成了生长工艺的复杂化，实质上提高了工艺成本，增加了工艺时间。

将 Si 衬底 10 和非晶二氧化硅层 11 加热到低于氧化物层 11 的升华温度。一般说，二氧化硅在高于 850°C 的温度下升华，所较好是将衬底 10 加热到 $700 - 800^\circ\text{C}$ 的温度。这可以在分子束外延室中完成，或可以在准备室中至少部分加热衬底 10，然后，将衬底 10 传递到生长室，并完成加热。

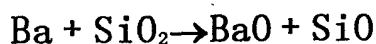
生长室中的压力降低到约 10^{-9} 到 10^{-10} 托。

适当地加热了衬底 10，并适当地降低了生长室内的压力后，将其上具有二氧化硅层 11 的衬底 10 的表面暴露于碱土金属束，如图 2 所示。在优选实施例中，所述束是通过电阻加热隙透室或由 e (电子) 束蒸发源产生的钡、锶、或这两种元素的组合。在一个具体例子中，衬底 10 和氧化物层 11 暴露于钡束。钡代替二氧化硅中的硅，将层 11 转变为 BaO 结晶缓冲层 12。被替代的硅或者形成挥发性一氧化硅 (SiO) 或与衬底 10 的纯硅结合，但不排除在 Si / BaO 界面形成 BaSi_2 。

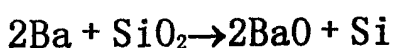
二氧化硅转变成碱土金属氧化物层 12 是基于这样的事实，即对于每个氧原子来说，碱土金属氧化物的热焓变化 (或形成热 ΔH) 高于二氧化硅。例如，参见以下表 I，表 I 中还列出了立方碱土金属氧化物的晶格常数。

氧化物	SiO_2	BaO	SrO	CaO	MgO
ΔH (每个氧) (kJ/摩尔)	-455.4	-548.0	-592.0	-643.9	-601.6
a_0 (埃)		5.542	5.160	4.799	4.208

这表明，例如氧化钡等碱土金属氧化物在热力学上比 SiO_2 更稳定，并发生以下反应：



和



由于立方单晶 BaO (a_0 等于 5.542 埃) 是与硅 (a_0 等于 5.432 埃) 很匹配的晶格 (1.6% 失配), 如果 Si 的温度保持在足够高 (一般为 700 - 800 °C), 但低于 SiO₂ 的升华温度, 则 BaO 外延层容易形成于 Si 表面上。所报道的最低 SiO₂ 升华温度是 850 °C。通过混合 Ba 和锶的流形成 (Ba, Sr)O 层, 可以提供完美的晶格匹配。

一般说, 硅衬底 10 上的非晶二氧化硅层 11 约 50 埃厚, 提供了可以接收的过渡层 12。应理解, 根据特定应用, 可以使用更薄或更厚的层。然而, 如果使用更厚氧化物层, 由于更厚的氧化物层必须长时间暴露于碱土金属分子束, 所以转变成碱土金属氧化物层会需要更长时间。由于非晶二氧化硅层的厚度容易且非常精确地控制, 所以最后可以非常精确地控制碱土金属氧化物层。

在非晶二氧化硅层 11 暴露于碱土金属束时, 利用所属领域公知且可以原位使用的 RHEED (反射型高能电子衍射) 技术监测表面, 所谓原位使用是指可以在生长室内进行暴露步骤的同时。使用 RHEED 技术检测或探测表面结晶结构, 在本工艺中该技术表示了从非晶二氧化硅的没有特征线到转变完成以后强且尖的条纹的快速改变。自然, 应理解, 一旦形成了专门的制造工艺后, 就不必对每个衬底实行 RHEED 技术。

于是, 公开了利用适用于低温的分子束外延和工艺期间几乎不需要监测的简化的方法, 在 Si 衬底上制备结晶碱土金属氧化物的新的改进的方法。该方法基本上是一种自限制工艺, 允许更好地控制均匀性和厚度。另外, 与现有的方法相比, 这是一种低温方法。另外, 该方法提供了一种结晶有序晶片表面, 该晶片表面用于根据应用生长用于非易失性和高密度存储器件应用硅上的附加厚度 (图 3 中示出的层 15) 的碱土金属氧化物, 单晶铁电或高介电常数氧化物。

尽管这里展示和介绍了本发明的特定实施例, 但所属领域的技术人员可以作出进一步改进和提高。我们希望大家应理解, 本发明不限于所展示的特殊形式, 我们想由所附权利要求书覆盖不脱离本发明精神和范围的所有改进。

